

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-107290

(43)Date of publication of application : 08.04.1992

(51)Int.Cl.

C25D 9/08

C25D 11/34

C25D 11/36

(21)Application number : 02-225607

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 28.08.1990

(72)Inventor : NISHIMURA TOSHIYA
YOSHIZAWA HIDEKAZU
SHIMIZU YOSHIAKI
TAMURA MANABU

(54) METHOD FOR COLORING METALLIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformly and stably color the surface of a metallic material with a harmless electrolytic soln. at ordinary temp. in a short time at a low cost by subjecting the metallic material to specified cathodic electrolysis in the electrolytic soln. contg. a specified amt. of zirconate.

CONSTITUTION: A metallic material to be colored is subjected to cathodic electrolysis at 3×10^{-3} -3A/dm² current density in an electrolytic soln. contg. 10⁻³-3mol/l (expressed in terms of Zr) zirconate or further contg. 10⁻⁴-1mol/l phosphoric acid or phosphate to form a colored coating film of zirconium hydroxide or oxide on the surface of the metallic material. By this method, the surface of the metallic material such as a stainless steel material can be uniformly and stably be colored with the electrolytic soln. at ordinary temp. in a short time of several sec to several min at a low cost without deteriorating the working environment or causing environmental pollution.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-107290

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月8日

C 25 D 9/08
11/34
11/36

Z 7179-4K
Z 7179-4K
Z 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 金属材の着色方法

⑯ 特 願 平2-225607

⑰ 出 願 平2(1990)8月28日

⑱ 発 明 者 西 村 俊 弥 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑱ 発 明 者 吉 澤 秀 和 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑱ 発 明 者 清 水 義 明 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑱ 発 明 者 田 村 学 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑲ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 潮谷 奈津夫

明 細 書

[従来の技術]

1 発明の名称

金属材の着色方法

2 特許請求の範囲

1. ジルコニウムとして $10^{-3} \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲内の量のジルコニウム酸塩を含有する電解液中において、 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の範囲内の電流密度で、着色すべき金属材に陰極電解処理を施して、前記金属材の表面上に、ジルコニウムの水酸化物または酸化物からなる着色被膜を形成することを特徴とする、金属材の着色方法。

2. 前記電解液は、 $10^{-4} \sim 1 \text{ mol/l}$ の範囲内の量の硝酸または硫酸を更に付加的に含有している、請求項1記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、各種金属材の表面に着色を施すための方法に関するものである。

ステンレス鋼材その他各種金属材の表面に対する着色は、ステンレス鋼材その他各種金属材の表面上に、着色被膜を形成することによって行われており、このような着色被膜の形成方法として、次の方法が知られている。

(1) 特公昭52-32621号公報等に開示された、下記からなる、クロム合金材表面を着色する方法：クロム酸またはクロム酸塩と硫酸とよりなる電解液中において、着色すべきクロム合金材を陽極とし、前記クロム合金材に直流電解処理を施し、そして、電解液中に浸漬された参照電極によって前記クロム合金材の電位を監視し、前記電位が所定値に達したときに電解を止めることにより、前記クロム合金材の表面上に所定の着色被膜を形成する(以下、先行技術1という)。

(2) 特開昭62-158898号公報に開示された、下記からなる、着色ステンレス鋼材の製造方法：モリブデン酸塩、硫酸および低クロムを含む電解液中において、着色すべきステンレス鋼材に、交番

電流電解とパルス電流電解とを組み合わせて施して、前記ステンレス鋼材の表面上に着色被膜を形成することにより、着色ステンレス鋼材を製造する（以下、先行技術2という）。

(3) 特開昭61-183496号公報に開示された、下記からなる、ステンレス鋼材または金属チタニウム材の着色方法：コバルトイオンと、過マンガン酸イオン、モリブデン酸イオンまたは亜硝酸イオンとを含有する水溶液中に、着色すべきステンレス鋼材または金属チタニウム材を浸漬し、前記ステンレス鋼材または金属チタニウム材に、 $10 \sim 200 \text{ mA/dm}^2$ 程度の微小電流を通じ、陰極電解処理を施して、前記ステンレス鋼材または金属チタニウム材の表面上に着色被膜を形成する（以下、先行技術3という）。

(4) 特開昭62-60891号公報に開示された、下記からなる、ステンレス鋼材の着色方法：マンガン酸塩とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物とを含有する電解液中において、着色すべきステンレス鋼材に、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲で陽極電

解と陰極電解とを交互に繰り返す交差電流電解を施して、前記ステンレス鋼材の表面上に着色被膜を形成する（以下、先行技術4という）。

〔発明が解決しようとする課題〕

先行技術1は、INCO法と呼ばれ、従来から一般に行われている方法である。しかしながら、先行技術1においては、電解液として、有害なクロム酸またはクロム酸塩と、硫酸とよりなる水溶液を使用している。従って、先行技術1には、作業環境を悪化させ且つ公害が発生する問題がある。

先行技術2においては、電解液として、モリブデン酸塩と硫酸と6価クロムとからなる水溶液を使用している。モリブデン酸塩は無害であるが、6価クロムは有害である。従って、先行技術2には、先行技術1と同様に作業環境を悪化させ且つ公害が発生する問題がある。

先行技術3においては、無公害の電解液を使用しているが、電解のために15～30分の時間が必要であり、且つ、電解液の温度を約 50°C に高めなければならない。従って、先行技術3には電解の

着色を低コストで施すことができる金属材の着色方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上述した問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、所定量のジルコニウム酸塩を含有する電解液中において、所定の電流密度で、金属材に陰極電解処理を施せば、常温の電解液によって、作業環境の悪化および公害が生ずることなく、数秒～数分の短時間で、ステンレス鋼材その他各種金属材の表面上に、均一な安定した着色を低コストで施し得ることを知見した。

この発明は、上記知見に基いてなされたものであって、ジルコニウムとして $1.0 \times 10^{-3} \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲内の量のジルコニウム酸塩を含有する電解液中において、 $3 \times 10^{-2} \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の範囲内の電流密度で、着色すべき金属材に陰極電解処理を施して、前記金属材の表面上に、ジルコニウムの水酸化物または酸化物からなる着色被膜を形成することに特徴を有するものである。

〔作用〕

ために長時間を必要とし且つ電解液の温度を高めなければならない問題がある。

先行技術4においては、電解のために20～25分の時間が必要であり、且つ、電解液の温度を $40 \sim 80^\circ\text{C}$ に高めなければならない。従って、先行技術4においても、電解に長時間を必要とし且つ電解液の温度を高めなければならない問題がある。

近年、ステンレス鋼材その他各種金属材の表面に着色を施すに当たり、コストの低減のために、着色の高速化が望まれている。しかしながら、上述した従来の方法によって着色の速度を早めるためには、電解液の温度を高めなければならない。このように、電解液の温度を高めると、液中から発生する気泡によって着色むらが生じ、そして電解液の加熱のための経費が必要となり且つ作業環境を悪化させる等の問題が生ずる。

従って、この発明の目的は、常温の無害の電解液によって、作業環境の悪化および公害が生ずることなく、数秒～数分の短時間で、ステンレス鋼材その他各種金属材の表面上に、均一な安定した

この発明の方法において使用される電解液は、ジルコニウム酸塩を主体とするものである。ジルコニウム酸塩は、無害であり且つ中性であるから作業環境の悪化および公害を招くことはない。ジルコニウム酸塩としては、ジルコニウム酸ナトリウム、ジルコニウム酸カリウム塩、ジルコニウム酸アンモニウム塩等の水溶性の塩が好適であり、これらの塩の1種または2種以上を使用する。なお、上記以外のジルコニウム酸塩、または、高価なジルコニウム化合物を使用することも出来る。上述した電解液において、着色すべき金属材料に陰極電解処理を施すと、

高低数金属酸塩 → 低低数金属(水)酸化物等の反応と考えられるカソード反応が生じ、この結果、金属材料の表面上に、ジルコニウムの水酸化物または酸化物の被膜が成長する。

このようなジルコニウムの水酸化物または酸化物の被膜は、その厚さに応じて、茶、青、金、赤紫、赤、緑等の干渉色を有している。従って、金属材料の表面上に上記各種の色の被膜が形成される。

上述した量のジルコニウム酸塩を含有する電解液中において、上述した電流密度で陰極電解処理を施すことにより、金属材料の表面上に、数秒から数分の短時間の間に着色被膜が形成される。従って、電解液は常温(5〜30℃)で十分であり、加熱する必要はない。

上述した電解液中に、 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1 \text{ mol/l}$ の範囲内の量の硝酸または硝酸塩を、更に付加的に含有させれば、着色被膜の厚さの均一性が一段と向上し、より安定した着色被膜を形成することが出来る。硝酸または硝酸塩の含有量が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 未満では、所望の効果が得られない。一方、硝酸または硝酸塩の含有量が 1 mol/l を超えると着色被膜に色むらが発生しやすくなる。

この発明の方法によれば、ステンレス鋼材、普通鋼材、低合金鋼材、高合金鋼材、その他、銅、金、銀、ニッケル、クロム、モリブデン、錳、コバルト、アルミニウム、チタン等各種の金属材料に対して着色を施すことができるほか、部分的に金属を含む材料の金属部分に対する着色も施す

電解液中のジルコニウム酸塩の含有量は、ジルコニウムとして $1.0 \times 10^{-1} \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲内の量に限定すべきである。ジルコニウム酸塩の含有量がジルコニウムとして $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 未満では、着色被膜の形成速度が遅くなる。一方、ジルコニウム酸塩の含有量がジルコニウムとして 3 mol/l を超えると、形成された被膜に着色むらが生ずる。好ましいジルコニウム酸塩の含有量は、ジルコニウムとして $5 \times 10^{-1} \sim 8 \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の範囲である。

陰極電解処理に際しての電流密度は、 $3 \times 10^{-1} \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の範囲内に限定すべきである。電流密度が $3 \times 10^{-1} \text{ A/dm}^2$ 未満では、着色被膜の形成速度が遅くなる。一方、電流密度が 3 A/dm^2 を超えると水素発生反応が激しくなり過ぎ、形成された被膜に着色むらが生ずる。好ましい電流密度は、 $10^{-1} \sim 8 \times 10^{-1} \text{ A/dm}^2$ の範囲内である。使用する電流は、パルスまたは交流でもよいが、着色被膜の形成速度を一定に保つ上において、直流による定電流が好ましい。

ことができる。

次に、この発明の方法を、実施例により、比較例と対比しながら更に説明する。

〔実施例1〕

厚さ1mmのステンレス鋼板(SUS304)を、10% NaOH液中に30分間浸漬することによって脱脂し、次いで水洗した。このように脱脂され、次いで水洗されたステンレス鋼板に、下記に示す条件で、電解時間を定めて、陰極電解処理を施した。

(1) 電解液の組成

ジルコニウム酸ナトリウム：ジルコニウムとして 0.3 mol/l

硝酸： 0.1 mol/l

(2) 電解液のpH： 6.5

(3) 電解液の温度： 25°C

(4) 陽極の組成：白金

(5) 陰極電解電流：直流定電流

(6) 電流密度： 0.05 A/dm^2

(7) 電解時間：約0.2〜4分

この結果、電解時間に従って、ステンレス鋼板

の表面上に、茶色、青色、黄色（金色）、赤色および緑色等の各種の色の被膜が、色むらの生ずることなく形成された。

〔実施例2〕

電解液中に硝酸が含有されていないほかは、実施例1と同じ条件で、ステンレス鋼板に陰極電解処理を施した。この結果、電解時間に従って、ステンレス鋼板の表面上に、実施例1と同様の着色被膜が形成された。約2分以内の電解時間で形成された茶色、青色および黄色（金色）の着色の場合には、色むらは全く生じなかったが、約2分を超えた電解時間で形成された赤色や緑色等の着色の場合には多少の色むらが生じた。

〔比較例1〕

電解液中のジルコニウム酸塩の含有量が、この発明の範囲を外れて多い、ジルコニウムとして5 mol/lであるほかは、実施例1と同じ条件で、ステンレス鋼板に陰極電解処理を施した。この結果、ステンレス鋼板の表面上に、実施例1と同様の着色被膜が形成されたが、形成された被膜に顕

著な着色むらが生じた。

〔比較例2〕

陰極電解の電流密度が、この発明の範囲を外れて高い5 A/dm²であるほかは、実施例1と同じ条件で、ステンレス鋼板に陰極電解処理を施した。この結果、ステンレス鋼板の表面上に、実施例1の電解時間よりも早い電解時間によって、実施例1と同様の着色被膜が形成されたが、水素発生反応が激しくなり過ぎ、形成された被膜に顕著な着色むらが生じた。

〔比較例3〕

陰極電解の電流密度が、この発明の範囲を外れて低い3 × 10⁻⁴ A/dm²であるほかは、実施例1と同じ条件で、ステンレス鋼板に陰極電解処理を施した。この結果、ステンレス鋼板の表面上に、実施例1と同様の着色被膜が形成されたが、そのために要した電解時間は、実施例1における電解時間の約50倍になり、着色被膜の形成に極めて長い時間を必要とした。

〔発明の効果〕

以上述べたように、この発明によれば、常温の無害の電解液によって、作業環境の悪化および公害が生ずることなく、数秒～数分の短時間で、ステンレス鋼材その他各種金属材料の表面上に、均一な安定した着色を低コストで施すことができる、工業上有用な効果もたらされる。

出願人 日本鋼管株式会社

代理人 瀬谷 奈津夫